

(6)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-293699

(43)Date of publication of application : 24.12.1986

---

(51)Int.Cl. B23K 35/363

---

(21)Application number : 60-134970 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL  
RES & DEV LAB INC(22)Date of filing : 20.06.1985 (72)Inventor : MIURA FUSAYOSHI  
SUZUKI KENICHI  
MORISHITA SHINYA

---

## (54) FLUX FOR BRAZING AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flux for Al materials which forms a zinc diffusion layer having corrosion resistance in the state of brazing by consisting said flux of potassium fluoro-zincate of which the molar ratio of  $KF/ZnF_2$  in terms of a single compd. is within a specific range or a mixture composed thereof and zinc fluoride.

CONSTITUTION: The flux consists of the potassium fluoro-zincate composed of the compsn. of which the molar ratio of  $KF/ZnF_2$  in terms of the single compd. corresponds to 35/65W55/45 or the mixture composed thereof and the zinc fluoride and does not contain free potassium fluoride. The method except the conventional practice to supply the flux to a brazing part consists in forming a zinc layer on the surface of the Al material, then immersing the material into an aq. soln. contg. K ion and F ion. The fluoride flux essentially consisting of the potassium fluoro-zincate is thereby formed on the surface of the Al material. The flux for the Al materials which can be form the corrosion-resistant zinc diffusion layer simultaneously with brazing is thus obtd.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision]

of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-293699

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月24日

B 23 K 35/363

B-8315-4E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ろう付け用フラックスおよびその製造方法

⑰ 特 願 昭60-134970

⑱ 出 願 昭60(1985)6月20日

⑲ 発 明 者 三 浦 房 美 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 憲 一 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 森 下 真 也 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
所

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ろう付け用フラックスおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 単体化合物表示でフッ化カリウム／フッ化亜鉛のモル比が35/65<sup>〜</sup>55/45に相当する組成からなるフルオロ亜鉛酸カリウム、又は該フルオロ亜鉛酸カリウムとフッ化亜鉛との混合物からなり、融融のフッ化カリウムを含まないことを特徴とするアルミニウム系材料のろう付け用フラックス。

(2) アルミニウム系材料の表面に亜鉛層を形成したのち、カリウムイオンおよびフッ素イオンを含む水溶液に浸漬することにより、アルミニウム系材料の表面に、フルオロ亜鉛酸カリウムを主成分とするフッ化物よりなるフラックスを形成することを特徴とするアルミニウム系材料のろう付け用フラックスを製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルミニウム(Al)又はAl合金材料(以下、Al系材料という)のろう付けに使用するフラックス、およびAl系材料の表面に該フラックスを形成する方法に関するものである。

## 〔従来技術〕

近年、Al系材料からなるAl製品をろう付け組立てするに際して、非腐食性であるという利点からフッ化カリウム(KF)ーフッ化アルミニウム(AlF<sub>3</sub>)等のフッ化物系フラックスが広く利用されつつある。しかしながら、これらのフラックスが非腐食性であるということは、ろう付け後、それらの残渣が製品上に残留したとしても腐食原因にならないということを意味するにすぎない。たとえば、自動車用エンジンのAl製ラジエーターが融雪塩、海水塩等の飛散する環境で使用された場合には、塩素イオンによる孔食を受け、部材に貫通孔が形成され使用不能となることがある。それ故、孔食を抑制するため、Al製品の表面には、孔食抑制用の犠牲腐食層として、亜鉛拡散層を形成することが従来から行なわれている。亜鉛拡散層を形成する方法とし

ては、あらかじめAl系材料を亜鉛化合物の水溶液で処理し、亜鉛層を形成させたり、Al系材料の表面に、Al-Zn合金をクラッドしたのち、ろう付け時の加熱された状態でろう付けと同時に亜鉛をAl系材料の表面に拡散させる方法が一般的である。

しかしながら、上記の方法を適用すると、ろう付け工程の前に、少なくとも一工程が余分に加わることとなり、製造コストの上昇や、生産性低下を招く。これをある程度回避できる方法として提案されているものに、KF-AlF<sub>3</sub>系のフルオロアルミニウム酸カリウム錯塩を含むフラックスを基本とし、これにフッ化亜鉛(ZnF<sub>2</sub>)等の亜鉛化合物を含有させたフラックスを使用して、ろう付け接合と同時に亜鉛拡散層を形成する方法がある。

しかし、上記亜鉛化合物を含有させたりろう付けフラックスを熱交換器等に適用する場合には、次のような問題点があった。

この種のフラックスは、KF-AlF<sub>3</sub>-ZnF<sub>2</sub>の3成分系複合フッ化物を主体としており、その組成が

フッ化亜鉛のモル比が35/65~55/45に相当する組成からなるフルオロ亜鉛酸カリウム又は該フルオロ亜鉛酸カリウムとフッ化亜鉛との混合物からなり、融融のフッ化カリウムを含まないことを特徴とするアルミニウム系材料のろう付け用フラックスおよびその製造方法である。

本発明において、フルオロ亜鉛酸カリウムとは、KZnF<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>ZnF<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>等の化学式により表わされる一連の錯化合物<sup>(混合物)</sup>あるいは単味のことをいう。本発明のフラックスは、第1図に示した状態図からわかるように、その融融温度、すなわちKFとZnF<sub>2</sub>との共融温度は700℃付近であり、Al系材料のろう付け温度領域(580~620℃)において融融することは考えにくい。したがって、本発明のフラックスがAl系材料のろう付け部に適用された場合、従来のろう付け法の常識からすれば、フラックス作用はおろか、亜鉛拡散層の形成もできないと判断できる。

しかしながら本発明者らは鋭意検討を行なった結果、驚くべきことに単体化合物表示でKF/

複雑であることは勿論、各々の化合物の重量比が適当な範囲にないと良好なろう付け性および耐孔食性向上に必要で十分な亜鉛拡散層は得られない。それ故、これらの化合物の重量比を適切な値に常時調整するのが困難であった。

また、上記フラックスは実質的には、K、Al、Znを含む極めて多種類のフルオロ錯化合物の混合体である。これらは、均一に混合されていなければならない、粉碎、混合に多大の労力を必要とするものである。

本発明は、上記ろう付け用フラックスの問題点を解決するものであり、本発明の目的とするところはフッ化物系ろう付け用フラックスとして、複雑な組成を必要としないで、従来保有する優れた特性を低下させることなく、しかも少量の使用で耐食性に優れた亜鉛拡散層をろう付けと同時に形成することのできるAl系材料のろう付け用フラックスを提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、単体化合物表示でフッ化カリウム

ZnF<sub>2</sub>のモル比が35/65~55/45に相当する組成を有するフルオロ亜鉛酸カリウム又はフルオロ亜鉛酸カリウムとフッ化亜鉛の混合組成物をAl系材料のろう付け部に適用した場合、十分な接合強度とともに、亜鉛拡散層が形成されるという全く新しい知見を得た。これをもとに、本発明を完成した。

本発明のフラックスにおけるKF/ZnF<sub>2</sub>のモル比は、35/65~55/45の範囲内であり、この範囲内において優れたろう付け用フラックス作用と、亜鉛拡散層の形成作用を発揮する。

上記モル比が上記範囲外である場合には、あとで説明するZnの置換析出反応には直接影響しないが、フラックス作用に必要なAlF<sub>3</sub>の生成量に過不足が生じるようである。

すなわちKF/ZnF<sub>2</sub>のモル比が35/65未満あるいは55/45を越えると、生成するAlF<sub>3</sub>とフラックス中にあらかじめ存在するKおよびFとの間で形成されるKF-AlF<sub>3</sub>系共融混合物の組成は560℃の融点を有する共融点組成(

KF 55モル%、AgF<sub>3</sub> 45モル%)から過度に偏倚し、溶融温度が600℃以上となってフラックス作用が低下するためである。また、本発明のフラックスには、融離のKFを含んでいない。融離のKFは、被ろう付け体に適用したとき吸湿し、腐食性となる。

なお本発明のフラックスの製造過程で混入する恐れのある不純物として、例えば弗化ナトリウム(NaF)、弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の弗化物が数モル%程度含まれているとしてもろう付け性を大きく低下させるものではない。また、亜鉛の化合物としてZnO、ZnSiF<sub>6</sub>等の弗化亜鉛の製造原料あるいはZnF(OH)等の中間化合物が数モル%程度含まれていても問題はない。また、本発明のフラックスにAgF<sub>3</sub>が含まれていても差支えない。

本発明にかかるろう付け用フラックスを用いてろう付けする方法には、従来から行なわれている方法が適用できる。

該フラックス粉末を水あるいはアルコール等

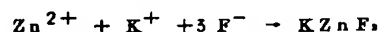
に溶かしためっき浴を適用できる。上記Znめっき浴によって、十分な耐孔食性を有するZnが拡散した犠牲腐食層をAg系材料表面に形成するためには、2~3g/m<sup>2</sup>以上のZn量となる様にめっきするのがよい。その後直ちに、また必要があれば水洗した後、KイオンとFイオンを含む溶液と接触させる。Kイオンの濃度は0.01~1.0モル/lの範囲が好ましく、FイオンのKイオンに対するモル比は1~10の範囲がよい。これらの範囲をはずれると、反応が遅かったり、生成する皮膜の密着性が低下したりする。Kイオンの濃度が上記範囲内であり、FイオンのKイオンに対するモル比が上記範囲内にあれば、この溶液にZnめっきされたAg系材料を接触させることによってZnの表面に本発明にかかるフラックスの被覆層を形成することができる。この際被処理材を通电処理するか、過酸化水素水等の酸化剤を添加すれば、より短時間にフラックス層を形成することができる。

処理温度は高いほど反応が進むが室温でも数分間

の溶媒に分散させた懸濁液にAg合金からなる被ろう付け体に浸漬することにより、あるいは、ペースト状、スラリー状にしたものをろう付け所望部へ直接供給する。フラックスの供給は、はけ塗り、スプレー塗布する方法がよい。いずれの場合にも、フラックスの粒径は20~30μm以下がよい。

なお、本発明のフラックスをろう付け部へ供給する常法以外の方法として、ろう付け所望部を有するAg系材料の表面にジンケート処理等の置換亜鉛メッキを施したのち、KイオンおよびFイオンを含む水溶液で化成処理することによってもフルオロ亜鉛酸カリウムを主成分とするフッ化物よりなるフラックスを生成することができる。

例えばその反応は以下の様にあらわされる。



この場合に適用されるZnめっき浴はZnOをNaOH、KOHのアルカリに溶かしたジンケート浴やフッ化亜鉛等の亜鉛を含むフッ化物をフッ化水素酸等

浸漬するだけで後のろう付け工程に必要な量のフラックス層を形成することができる。

なおフラックス成分をろう付け所望部により多く供給する必要があるれば、上記処理液に本発明にかかるKF-ZnF<sub>2</sub>系フラックス又は公知であるKF-AgF<sub>3</sub>系のフルオロアルミニウム酸錯塩を含む非腐食性フラックス粉末を適量懸濁させておいてもよい。またZn粉末を上記Kイオン、Fイオンを含む溶液あるいは懸濁液中で上記と同様に処理して、Zn粉末上に本発明にかかるフラックス層を形成した後、ろう付け所望部へ供給してろう付けすることにより、Ag系材料表面にZnが拡散した犠牲腐食層を形成することも可能である。

ろう付け所望部には、フラックスの他に、必要な場合に応じて、ろう材を供給する。ろう材は粉末状、線状、板状等いずれの形態のものでもよい。

ろう材の材質は、フラックスの融点より10~100℃高い融点を有するものが使いやすく、一般にAg-Si系共晶合金(Si含有量7~12wt

%) (A4343合金、A4047合金等)が使われる。特に、Al-Si系共晶合金をAl系材料にクラッドした、いわゆるブレージングシート(BA12PC等)を使用すると、別にろう材を供給しなくてもよいので便利である。

ろう付けのための加熱手段としては、トーチ、加熱炉いずれでもよい。炉中加熱の場合には、大気雰囲気でもよいが、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で行なうのがよい。

本発明のフラックス自身の融点は、先述のように、第1図に示されるごとく、700℃付近であるが、Al系材料とは560℃近辺から反応を始め、フラックス作用を発揮する。

したがって、加熱を行なうと、その詳細はわからないが、約500℃以上になったところで、フラックスが徐々に分解しながら、Al系材料のAlと反応し、亜鉛が置換析出し、Al系材料の表面を覆う。その後、該亜鉛はAl系材料の内部に浸透して亜鉛拡散層を形成する。

一方、亜鉛の置換析出によってAlF<sub>3</sub>として溶出

したAlは、フラックス中のKおよびFと共に、KF-AlF<sub>3</sub>系の共融化合物となってAl系材料表面で溶融し酸化皮膜の剥離作用を発揮する。さらに温度が上昇するとうろう材が溶融し始め、酸化物層の除去されたAl系材料表面とよくなじみろう付け所望部に流動し充填する。この時Al-Si共晶ろう材上へ置換析出した亜鉛の一部はAl-Si-Znの3元共晶温度で融解しうるため、ろう材の流動性がさらに大きくなる。すなわちKF-AlF<sub>3</sub>系のフラックスを用いてAl-Si系のろう材を使用した場合よりも数10℃低い温度で充分なすきま充てん性を有し、その結果、均一なフィレットが形成される。なおフラックスの亜鉛含有量を多くして、ろう付け所望部に適量あてがえば、ろう材を必ずしも使用しなくともAl系材料表面に置換析出した金属亜鉛がろう材の役割をはたしAl-Znの結合によって接合することが可能である。この場合これに類似した従来法が知られているが、これはZnCl<sub>2</sub>を主成分とするフラックスを有機溶剤に溶解し、スラリーを作成し、大気中で加熱し

下記の反応を起こさせ、



Al系材料表面に析出した金属亜鉛によってアルミニウム系材料を接合する方法であるのに対して、当該発明フラックスは接合後のフラックス残渣がCl<sup>-</sup>イオンを含まないため、腐食性が無く、また吸湿性をも有しない。したがってろう付け後において洗浄工程が不要であるという大きな利点を有する。なお本発明においてフッ化カリウムの代わりにフッ化セシウムを用いても同様の効果が得られる。

本発明のフラックスは種々の方法で製造することができる。第1の方法としては、KFとZnF<sub>2</sub>、亜鉛とを本発明の含有量割合で混合し、加熱溶融後粉碎して作る方法である。第2の方法としては、KFおよびZnF<sub>2</sub>、あるいはZnF<sub>2</sub>、~~亜鉛~~の水和物を所定の割合で混合したものに水を加えて、ペースト状もしくはスラリー状とし、これを常温で長時間放置するか、あるいは100℃以下の温度で約1時間放置する等して、熟成する方法である。

水に難溶であるZnF<sub>2</sub>、あるいはZnF<sub>2</sub>の水和物と水に可溶のKFとが徐々に反応して水に難溶のフルオロ亜鉛酸カリウムが生成する。この方法ではKFとZnF<sub>2</sub>の混合物はそのどちらの成分も不足することなく所望の組成のフルオロ亜鉛酸カリウムあるいはフルオロ亜鉛酸カリウムとフッ化亜鉛の混合物を得ることができる。

また第3の方法として、金属亜鉛(Zn)あるいは酸化亜鉛(ZnO)水酸化亜鉛(Zn(OH)<sub>2</sub>)、等の亜鉛化合物を水酸化カリウム(KOH)あるいはフッ化水素酸水溶液の一方に溶かし他方で中和することによってフルオロ亜鉛酸カリウムを生成する方法がある。

第4の方法として、Zn(OH)<sub>2</sub>およびKOHをフッ化水素酸水溶液中で混合し、攪拌しながら、Zn、K、Fを反応させ、フルオロ亜鉛酸カリウムを生成させる方法がある。第3、第4の方法ではここに記した以外のカリウム、亜鉛、フッ素を含む化合物を使用しても当該発明フラックスを製造することは可能である。

第2, 3および4の方法では、生成物を含む水溶液をそのままもしくは沈殿生成物のみを通過し、フラックスが酸化を受けない様に200℃以下の温度で加熱、乾燥するとよい。もちろん上記合成法で製造したフルオロ亜鉛酸カリウムさらには市販のフルオロ亜鉛酸カリウムにフッ化亜鉛を所定割合に配合して製造してもよい。

#### 〔発明の効果〕

本発明のろう付け用フラックスは、フラックス自体にAlを含んでいないので、組成がKF-ZnF<sub>2</sub>系の2成分系と単純なためフラックスの製造コストは安価である。また品質のばらつきを抑えることが容易である。さらにその結果、フラックスに占める亜鉛含有量の割合を相対的に高める(38~49wt%)ことができ、少量のフラックスの使用によって、接合と同時に、被ろう付け体表面に耐孔食性の高い亜鉛拡散層を形成することができる。

また、Al系材料の表面に亜鉛層を形成したのち化成処理により、該フラックスを形成すると、

実施番号3のフラックスに対して測定したCo-Kα線による回折図形を第2図に例示する。また、各々のフラックスについて加熱重量曲線を測定した結果、いずれも約500℃付近から徐々に分解して重量が減少する様子が観察された。

第3図に実施番号2の加熱重量曲線を例示する。

次に、上記ろう付け用フラックスの効果を調べるために、以下のろう付け試験を実施した。大きさ3×3<sup>cm</sup>、厚さ1<sup>mm</sup>のAl板(JIS A1050)1とAl-7wt% Si合金が両面にクワッドしてあるブレージングシート(JIS BA12PC)(大きさ3×2<sup>cm</sup>、厚さ1.6<sup>mm</sup>)2をトリクレンで脱脂した後第4図に示すようにT字型に組み立て、被ろう付け体とした。

一方上記各フラックスを水に分散させた懸濁液に被ろう付け体を浸漬して引き上げ乾燥し、被ろう付け体の表面にフラックスを付着させた。フラックスの付着量は約6<sup>g</sup>/m<sup>2</sup>であった。その後、これらの被ろう付け体を窒素雰囲気中で610℃、2分間加熱し、ろう付けを行なった。

フラックスはAl系材料表面に強固に付着し、はがれ落ちることがない。また、亜鉛を多量に供給することもできる。

さらに、加熱過程で置換析出した亜鉛がろう材となってAl系材料を接合することもできるので、必ずしもろう材を供給しなくてもよい。ろう付けした後にもフラックス残渣はAl系材料およびろう材を腐食することがないので、被ろう付け体を洗滌する工程を必要としない。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

##### 実施例1.

第1表の実施番号1~3に示した混合割合のKFとZnF<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの混合物を100<sup>g</sup>ずつ用意し、それぞれに200ccの水を加えてよく混練した。その後100℃で2時間乾燥し、得られた固化物を粉砕して本発明にかかるフラックスを得た。各々のフラックスについて、X線回折を行なった結果、KFはフルオロ亜鉛酸塩として固定されており、未反応のKFは検出されなかった。実

また、比較例として、KF/ZnF<sub>2</sub>のモル比が本発明範囲をはずれたフラックスを上記と同様の方法で調製した(第1表の実施番号C-1, C-2)。これらとC-3として従来法のKF-AlF<sub>3</sub>-ZnF<sub>2</sub>系フラックス(重量比34:24:42wt%, モル比44:18:38モル%, 亜鉛量としてフラックス全体の15wt%)を用いて同一フラックス付着量でろう付け試験を行なった。

この結果、本発明のフラックスによれば、ろう付け部に均一な幅を有するフィレットが得られたが、実施番号C1, C-2の場合には幅が不均なフィレットとなった。またろう付け後の試験片をEPMAによって深さ方向の亜鉛濃度を求めたところ、実施番号1~3はいずれも犠牲腐食層として十分量の表面亜鉛濃度1.5~2.0wt%, 深さ方向に90~100<sup>μm</sup>の亜鉛拡散層が形成されていた。一方、比較例C-3は均一な幅を有するフィレットは形成されていたが、表面亜鉛濃度0.5wt%深さ方向に30<sup>μm</sup>の亜鉛拡散層が形成されただけにすぎなかった。

第 1 表

実施番号	KF/ZnF <sub>2</sub> (モル比)	ろう付け性
1	55/45	良
2	45/55	良
3	35/65	良
C-1	60/40	不良
C-2	30/70	不良
C-3	KF-AlF <sub>3</sub> -ZnF <sub>2</sub> 44:18:38 (モル比)	良

## 実施例 2.

Zn(OH)<sub>2</sub>, KOHをそれぞれ0.1モルずつとHFを1ℓの水に溶解し、この液を加熱して水分を蒸発させたのち、200℃に昇温して乾燥した固化物を得た。この固化物を粉砕して、X線による分析を行なったところ、ほぼ100%のKZnF<sub>3</sub>であった。

この粉砕物1.0モルにZnF<sub>2</sub>の粉末を0.22モル加えて混合し、本発明のフラックスを得た(実施番号4とする)。

した。得られた固化物を粉砕して、本発明にかかろう付け用フラックスを得た。各フラックスについて、C<sub>α</sub>-K<sub>α</sub>線による回折図形を求めた。

その結果いずれのフラックスもフルオロ亜鉛酸カリウムもしくはフッ化亜鉛、であり、KFは存在していなかった。代表例として実施番号7の回折図形を第5図に示す。

次に上記フラックスの効果を調べるために、以下のろう付け試験を実施した。まず各々のフラックスに水を加えスラリー状とした。被ろう付け体として大きさ2×3cm、厚さ1mmのJIS A3003 Al合金板同志を実施例1と同様にT字形に組み合せた後両板の接触部にスラリー状フラックスのみを盛りつけ真空雰囲気で610℃×5minの加熱処理を行なった。その結果、フラックスはAl板の接触部に浸透すると共に置換析出した亜鉛がろう材となって良好な接合が得られた。

比較例としてKF/ZnF<sub>2</sub>のモル比が本発明範囲をはずれた組成物(実施番号C-4、C-5)を同様にして調製し該物質を使って上記と同様の

またZnF<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを1.0モルを水1ℓに加え、フッ化水素酸溶液を加えて完全に溶かした後水1ℓにKFを5モル溶かした液を加えて生成した白色の沈殿をろ過水洗し80℃で2時間乾燥した。

この物質のX線回折で調査した結果ほぼ100%のKZnF<sub>3</sub>であり、他に若干のZnF(OH)が生成していた。この物質を粉砕して本発明のフラックスを得た(実施番号5とする)。

これらのフラックスを使って、実施例1と同一材料、同一条件でろう付け試験を行なった結果、いずれも幅が均一で良好なフィレットが得られた。またろう付け後の亜鉛拡散層は実施番号4では表面濃度1.7wt%深さ105μm、実施番号5では表面濃度1.5wt%深さ95μmであり耐食性を向上させるに十分な亜鉛拡散層が生成した。

## 実施例 3.

KFとZnF<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを第2表の実施番号6～8に示す割合(KF/ZnF<sub>2</sub>モル比)に混合し、それぞれの混合物100ℓに水200ccを加えてさらによく混合したのち、100℃で2時間乾燥

ろう付けを行なった。その結果接合部には未溶解の残渣が多量に付着し、良好な接合を得ることができなかった。また亜鉛粉末(粒径200μm以下)のみを接合部に付着して同一条件で加熱したがC-4、C-5と同様に良好な接合部を得ることはできなかった。

第 2 表

実施番号	KF/ZnF <sub>2</sub> (モル比)	ろう付け性
6	55/45	良
7	50/50	良
8	35/65	良
C-4	60/40	不良
C-5	30/70	不良

## 実施例 4.

実施例1と同じ大きさのAl板(JIS A1050) #1とAl-7wt%Bi合金が両面クラッドしてあるブレージングシート(JIS B A12PC) #2をトリクレンで脱脂した後、実施例1と同様にT字



型に組み立て、被ろう付け体とした。次にKOH420g/l ZnO 50g/lの溶液に30℃1分間浸漬して水洗しZn置換めっきを形成した。

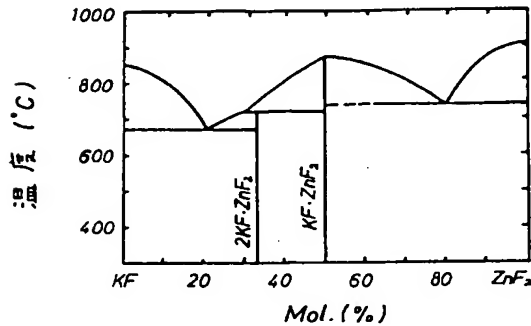
Zn付着量は4g/m<sup>2</sup>であった。

次に酸性フッ化カリウム; KHF<sub>2</sub>を水1ℓに1モル溶かした液に60℃で1分間浸漬しそのまま乾燥し引き上げた。

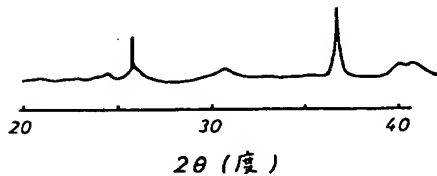
生成した皮膜のX線回折の結果、表面にKZnF<sub>3</sub>が生成していることを確かめた。その後実施例1と同一条件で同様にろう付けした。その結果ろう付け部3に均一な幅を有するフィレットが得られた。比較例として、上記Zn置換めっきをしたままで酸性フッ化カリウム溶液に浸漬せずろう付けを行なったが、フィレットは部分的にしか形成されなかった。なお本実施例におけるろう付け後の試験片のZn濃度は表面で2wt%であり深さ方向100μmの亜鉛拡散層が形成されていた。

#### 4. 図面の簡単な説明

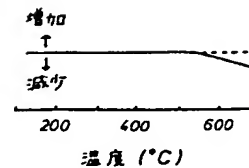
第1図は、KF-ZnF<sub>3</sub>系の状態図、第2～5図は実施例を示し、第2および5図はX線回折図。



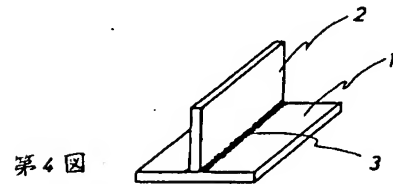
第1図



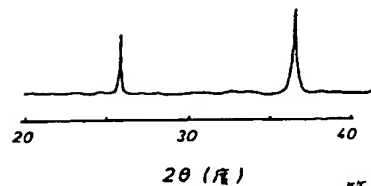
第2図



第3図



第4図



第5図

第3図は加熱重量曲線、第4図は、被ろう付け体である。

1, 2 ..... Al系材料

3 ..... ろう付け部

出願人

株式会社 豊田中央研究所

代理人

弁理士 高橋 祥 泰

(外2名)

